

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-167868

⑬ Int.Cl.⁵

C 04 B 38/00
38/06

識別記号

3 0 3 Z
B

庁内整理番号

6359-4G
6359-4G

⑬ 公開 平成2年(1990)6月28日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全5頁)

⑭ 発明の名称 多孔質セラミックス及びその製造用乾燥体並びにそれらの製造方法

⑮ 特 願 平1-243105

⑯ 出 願 平1(1989)9月19日

優先権主張 ⑰ 昭63(1988)9月20日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭63-235520

⑳ 発 明 者 川 上 道 子 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社
内

㉑ 出 願 人 旭光学工業株式会社 東京都板橋区前野町2丁目36番9号

㉒ 代 理 人 弁理士 三浦 邦夫

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質セラミックス及びその製造用乾燥体
並びにそれらの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 孔径20～2000 μ mのマクロポアと粒子間隙から成る3次元連通孔とを有する多孔質セラミックス。

2. セラミックス原料粉体と高分子物質と気泡とを含むスラリー又は流動性ゲルを注型し、増粘又はゲル化して気泡を保持させ、乾燥させて得られたことを特徴とする多孔質セラミックス製造用乾燥体。

3. 高分子物質がメチルセルロース等のセルロース誘導体、カードラン等の多糖類、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等の合成重合体などである請求項2記載の多孔質セラミックス製造用乾燥体。

4. 高分子物質がスラリー又は流動性ゲル中に

0.1～10重量%含むように配合された請求項2又は3記載の多孔質セラミックス製造用乾燥体。

5. セラミックス原料粉体と高分子物質と気泡とを含むスラリー又は流動性ゲルを注型し、増粘又はゲル化して気泡を保持させ、乾燥させることを特徴とする多孔質セラミックス製造用乾燥体の製造方法。

6. 請求項2、3又は4記載の多孔質セラミックス製造用乾燥体を、必要に応じて成形加工した後、焼成することを特徴とする多孔質セラミックスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

「利用分野」

本発明は、多孔質セラミックス及び該多孔質セラミックスの製造用乾燥体並びにそれらの製造方法に関する。

「従来技術及びその問題点」

湿式法で多孔質セラミックスを製造する方法としては、従来、発泡法及び熱分解性ビーズを添加する方法が知られている。これらのうち、発泡法

は、セラミックス原料粉体のスラリーに過酸化水素水等の発泡剤を加えて乾燥・発泡させて多孔質化する方法であるが、気孔径及び気孔率の制御が困難であるという問題点があった。他方、熱分解性ビーズを添加する方法は、スラリーと有機高分子物質のビーズを混練し、成形した後、加熱により高分子物質を焼失させ、多孔質化させる方法である。しかしながら、乾燥の際、ビーズは収縮しないため、歪みが発生する他、多量にビーズを使用するため、脱脂が困難であるという問題点があった。

「発明の目的」

本発明は、均一なマクロポアと3次元に連通したマイクロポアを持ち、優れた強度及び切削性を有する多孔質セラミックス及びこのような多孔質セラミックスを乾燥工程において割れ等を生じることなく製造しうる方法を提供することを目的とする。

「発明の構成」

本発明に係る多孔質セラミックスは、孔径20

7重量%発生する程度に粉碎して用いるか又は微粉体状態の原料粉体を添加して用いることが好ましい。この場合には、微粉体が造粒二次粒子同士との結合剤として作用するため、より強度の高いセラミックスが得られる。微粉体を添加する場合には、その添加量は、一般に1~10重量%で充分であり、好ましくは3~7重量%とする。

本発明の方法においては、このようにして調製したセラミックス原料の粒状粉を高分子物質の分散液又は流動性ゲルと混合する。

本明細書において、高分子物質の「分散液」とは、高分子物質の真の溶液、コロイド溶液及び懸濁液を包括して意味するものとする。

メチルセルロースのようなある種の高分子物質の分散液を加熱すると、温度上昇に伴って増粘し、ある温度で可逆的にゲル化する。また、ポリビニルアルコールのように、硼酸あるいは硼砂を添加するなど、何らかの添加物を加えたときに、可逆的にゲル化するものもある。いずれにしても、本発明の方法においては、ゲル化する前の分散液又

~2000 μ mのマクロポアと粒子間隙から成る3次元連通孔とを有するものである。

本発明による多孔質セラミックスの製造用乾燥体は、セラミックス原料粉体と高分子物質と気泡とを含むスラリー又は流動性ゲルを注型し、増粘又はゲル化して気泡を保持させ、乾燥させて得られたことを特徴とする。

また、本発明による乾燥体の製造方法は、セラミックス原料粉体と高分子物質と気泡とを含むスラリー又は流動性ゲルを注型し、増粘又はゲル化して気泡を保持させ、乾燥させることを特徴とする。

本発明によれば、上記の乾燥体を、必要に応じて成形加工した後、焼成することによって本発明の多孔質セラミックスを製造することができる。

本発明の方法において、噴霧熱乾燥により得られた平均粒径約10~100 μ mの球状二次粒子をさらにジェットミル等、適当な手段により表面を削る程度、すなわち、粒径0.1~2 μ m程度の不定形微粉体が1~10重量%、好ましくは3~

は完全にゲル化して固化する前の流動性を保有する流動性ゲルの状態でセラミックス原料の粒状粉との混合を行う。

このような高分子物質の分散液又は流動性ゲルにセラミックス原料の粒状粉を混合し、攪拌して空気を抱き込ませると、球形の気泡を含んだスラリーとなる。これを型に流し込み、ゲル化して気泡を保持させ、乾燥させると、ほぼ等方的に収縮するため、割れ等を生じることなく、球形のマクロポアを有する強度の高い乾燥体となる。

また、ゲルを生じない高分子物質の場合は、その分散液とセラミックス原料の粒状粉とを混合し、攪拌によってその分散液内に気泡を抱き込ませ、これを型に流し込み、増粘した後、乾燥すると、上記と同様の乾燥体を得ることができる。

さらに、本発明の方法においては、高分子物質の分散液又は流動性ゲルを予め攪拌して、空気を抱き込ませた後に、セラミックス原料の粒状粉と混合してもよく、また、粉状の高分子物質とセラミックス原料の粒状粉とを混合した後に分散媒を

加えてスラリーとし、攪拌して空気を抱き込ませてもよい。

本発明の方法に使用する高分子物質は、一般には、セラミックス原料の粒状粉の分散媒として、水が使用されるので、水溶性であることが好ましいが、他の分散媒を用いる場合には、その分散媒に溶解するものであってもよい。使用しうる高分子物質としては、例えばメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、カードラン等の多糖類、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等の合成重合体などが挙げられる。

高分子物質の配合量は、使用する高分子物質の種類によって変動するが、通常、スラリー又は流動性ゲル中に0.1～10重量%含むように配合するのが好ましい。さらに具体的には、メチルセルロースの場合には、0.2～2重量%、好ましくは0.5～1重量%とし、ポリビニルアルコールの場合には、5～10重量%が好ましい。高分子物質が多すぎると、焼成の前に脱脂工程が必要となる

し、焼結性も低下する。また、少なすぎると、スラリー中の気泡が保持されない。

本発明の方法によって作成された多孔質の乾燥体は、セラミックスの粒子同士を高分子物質が糊付けした状態であるため、切削加工に耐える強度を有する。したがって、本発明の方法においては、仮焼成を行うことなく、乾燥体のまま切削加工することができる。

本発明の方法を実施する場合に、殊に、内壁に可塑性耐水性膜を張った型を用いて注型を行うと、乾燥時のセラミックスの収縮に伴って膜が型から剝離するので、型と接する面でのセラミックスの崩れや内部での割れを起こさず、優れた乾燥体が得られる。

また、流動性ゲル又はスラリー中に包含される気泡の大きさ及び量は、攪拌によってコントロールすることができ、容易に3mm以下の気孔径のものに揃えることもできる。

乾燥体を加工した成形体は、そのまま焼成することができる。焼結体は、上記の気泡による球形

のマクロポアの他に、原料粒子の粒子間隙による3次元に連通したマイクロポアを含むものとなる。また、気泡（封入空気）によるマクロポアは40%未満の気孔率では独立気孔であり、連通性を有しないが、マイクロポアは連通孔であるから、粘性の低い液体はゆっくりと通過することができる。気孔率が40%以上であると、マクロポアは連通孔となる。

本発明の方法は、リン酸カルシウム系、アルミナ系、シリカ系、ジルコニア系など、各種のセラミックスに適用することができ、人工生体材料、液体クロマトグラフィー用充填剤、触媒担体、各種の電気・電子材料、原子炉材料、セラミック発熱体など様々な製品の製造に適用することができる。

「発明の実施例」

次に、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

500mlのビーカーに水150gを入れ、メチルセルロース（以下MCと記す、和光純薬工業製、分子量：2%水溶液として20℃で測定した粘度4000cps）2.7gを添加し、ハンドミキサーで3分間攪拌してメチルセルロースの水溶液を調製した。このビーカーを60℃の恒温槽に入れて攪拌しながら、40℃まで昇温し、さらに30秒間攪拌し、気泡を含む流動性ゲルとした。

他方、公知の湿式合成法により製造したハイドロキシアパタイトスラリーを噴霧乾燥することにより、平均粒径12μmに造粒し、さらにジェットミルで粉碎して、平均粒径10μmの球状粉と平均粒径1μmの微粉とからなるハイドロキシアパタイト粉体を調製した。

上記ビーカーを恒温槽の外に取り出し、調製した粒状ハイドロキシアパタイト50gを少量ずつ徐々に混合し、粘度を測定した後、200mlのガラスビーカーに流し入れた。このビーカーを90℃の乾燥機に24時間入れてゲル化及び乾燥させ、ハンドソーで41.9×30×10.4mmの直方体に

切り出し、これを下記の焼成パターンで焼成した。

室温から50℃/時の昇温速度で600℃まで昇温し、次に100℃/時の昇温速度で1200℃まで昇温し、この温度で4時間焼成した後、50℃/時の降温速度で600℃まで冷まし、この温度に4時間保持した後、100℃/時の降温速度で室温まで冷ました。得られた焼結体の寸法は28.5×20.5×7.1mmであった。

この実験で、別途、メチルセルロース水溶液を45℃まで昇温したもの及び50℃まで昇温したものをを用いて、他は全く同様にして乾燥及び焼成を行い、それぞれ焼結体を製造した。メチルセルロース水溶液を45℃まで昇温して用いた場合に得られた乾燥直方体の寸法は、44.7×29.3×10.7mm、焼結体の寸法は30.5×20.5×7.2mmであった。メチルセルロース水溶液を50℃まで昇温して用いた場合に得られた乾燥直方体の寸法は、44.7×30.3×10.4mm、焼結体の寸法は30.1×20.9×7.2mmであった。

得られた焼結体の気孔率及び3点曲げ強度を測

7.2mmの焼結体を得られた。この焼結体の気孔率と3点曲げ強度を測定した。

平均気孔率は57.2%、平均曲げ強度は44.2kg/cdであった。

実施例3

カルボキシメチルセルロース (Serva Feinbiochemica GmbH & Co. 製、以下CMCと記す) 2gとイットリア3モル%固溶部分安定化ジルコニアの球状粉末100gをよく混ぜ合わせ、水100gを加えてハンドミキサーで良く攪拌して気泡を含んだジルコニアセラミックスのスラリーを作り、300mlのビーカーに流し込み、90℃の乾燥機に24時間入れて増粘・乾燥した。乾燥体をハンドソーを用いて44.6×30.6×8.7mmの直方体に切り出し、昇温速度300℃/分で1550℃まで温度を上げ、2時間保持した後、200℃/分の速度で室温まで下げる方法で焼成し、気孔率と3点曲げ強度を測定した。

得られたセラミックスは連通性のある多孔体であり、その平均気孔率は43.8%、平均曲げ強度

定し、結果を下記の第1表に示す。

第1表

No	MC溶液の 温度(℃)	気孔率 (%)	曲げ強度 (kg/cd)
MC1	40	45.9	60.2
MC2	45	46.2	60.3
MC3	50	36.3	34.4

実施例2

1000mlのビーカーに水450gと実施例1に使用したのと同じMC8.1gを入れ、ハンドミキサーで攪拌してMCを十分に溶解させると共に起泡させた。メレンゲ状になったところで、実施例1で調製したハイドロキシアパタイト粉末を50g加えてよく混合し、均一なスラリーとして、200mlのビーカー4個に流し入れ、90℃の乾燥機に3時間入れてスラリーをゲル化させた。さらに、乾燥機に48時間入れて乾燥した。乾燥後、実施例1と同様の操作を加えて、44.6×29.8×10.3mmの乾燥直方体から30.1×20.1×

68.8kg/cdであった。焼結体の寸法は30.6×21×6.1mmであった。

実施例4

ポリビニルアルコール(和光純薬工業例製、重合度2000、以下、PVAと記す)の7%水溶液150gと硼酸の5%水溶液100gを別々の容器に入れて80℃の水浴で加熱し、両者が70℃以上の温度に達したら、攪拌しながら混合し、攪拌しながら冷ました。溶液が気泡を含んだ流動性ゲルとなり、やや白濁した時点で攪拌をやめて実施例1で調製したハイドロキシアパタイト粉末120gと混合した後、300mlのビーカーに入れ、50℃の乾燥機に24時間入れて乾燥してゲル化した後、90℃の乾燥機にさらに24時間入れて乾燥し、46.1×31.5×11.7mmの乾燥直方体を作製し、加工・脱脂・焼成を実施例1と同様に行い、平均気孔率54.1%、平均曲げ強度41kg/cdの球形気孔を有する多孔体を得た。この焼結体の寸法は32.2×22.7×7.8mmであった。

実施例 5

湿式法によって合成されたハイドロキシアパタイトスラリーを噴霧乾燥することにより平均粒径 $12\mu\text{m}$ に造粒した。このようにして得た球状のハイドロキシアパタイト粉末の一部をボールミルで粉砕して平均粒径 $1\mu\text{m}$ の微粉を作った。

水 150g に対して $\text{MC}2\text{g}$ を加えて攪拌し、溶解させると共に気泡を含んだ水溶液とした。これに上記の平均粒径 $12\mu\text{m}$ の粉末 45g と微粉 5g を加えてよく混合した。

300ml のビーカーに流し込んでゲル化させ、さらに 80°C の乾燥機に 36 時間入れてゲル化・乾燥した。得られた $44.8 \times 29.9 \times 10.3\text{mm}$ の乾燥直方体から実施例 1 と同様に操作して $30.5 \times 20.4 \times 7.3\text{mm}$ の焼結体を得た。

この焼結体の平均気孔率は 57.2% 、平均曲げ強度は $48.2\text{kg}/\text{cm}^2$ であった。

実施例 6

メチルセルロース 1.5g を水 100g 中に溶解させ、ハンドミキサーで泡立て、共沈法により作

攪拌によってコントロールすることができ、容易に 3mm 以下の気孔径のマクロポアに揃えることができ、例えば 1mm 以下の気孔径のマクロポアを有する比較的複雑な形状のものを作成することができる。

さらに、乾燥体は、セラミックスの粒子同士を高分子物質が糊付けした状態であるため、切削加工に耐える強度を有し、仮焼成を行うことなく、乾燥体のまま切削加工することができる。

本発明において、セラミックス原料粉体の二次粒子とともにその微粉体を存在させることによって、強度の一層高いセラミックスが得られる。

製したイットリア $3\text{mol}\%$ 固溶部分安定化ジルコニアをロ別し、乾燥して得た粉体を 50g 加えてさらに攪拌し、 200ml のガラスビーカーに流し入れ、 80°C の乾燥機に 24 時間入れてゲル化・乾燥後、実施例 3 と同じ条件で加工、焼成し、気孔率 58.2% 、平均曲げ強度 $321.7\text{kg}/\text{cm}^2$ の多孔質ジルコニアセラミックスを得た。

「発明の効果」

本発明による多孔質セラミックスは、均一なマクロポアと 3 次元連通孔とを持ち、優れた強度及び切削性を有し、人工生体材料、液体クロマトグラフィー用充填剤、触媒担体、各種の電気・電子材料、原子炉材料、セラミック発熱体など様々な製品の材料として有用である。

本発明の方法によれば、乾燥の際の収縮がほぼ等方的に進行するため、乾燥工程で割れ等を生じることなく、容易に多孔質セラミックスを製造することができる。

また、本発明の方法において、流動性ゲル又はスラリー中に包含される気泡の大きさ及び量は、

特許出願人 旭光学工業株式会社
代理人 弁理士 三浦邦夫